#### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 5. Juli 2001 (05.07.2001)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/48098 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: 5/02, C09C 1/30

C09D 7/12,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/04646

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. Dezember 2000 (22.12.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 63 187.5 27. Dezember 1999 (27.12.1999) DE

(71) Anmelder: DEUTSCHE AMPHIBOLIN-WERKE VON ROBERT MURJAHN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Rossdörfer Strasse 50, 64372 Ober-Ramstadt (DE).

(72) Erfinder: RADEMACHER, Ingo; Südwestring 37, 64807 Dieburg (DE). BISTER, Erhard; Danziger Strasse 4, 64846 Gross-Zimmern (DE). BEFURT, Uwe; Im Gründchen 6A, 64372 Ober-Ramstadt (DE). KABEL, Roger; Traubenweg 15, 63342 Seeheim-Jugenheim (DE).

(74) Anwelt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR; Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CZ, PL.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

#### Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der f
  ür Änderungen der Anspr
  üche geltenden Frist; Ver
  öffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS COATING MATERIAL HAVING AN ANTISOILING AND WATER-REPELLING EFFECT, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND ITS USE

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGES BESCHICHTUNGSMATERIAL MIT SCHMUTZ UND WAS SERABWEISENDER WIRKUNG, VERFAHREN ZU EINER HERSTELLUNG UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous coating material which has an antisoiling and water-repelling effect and which contains synthetic sheet silicates and/or colloidal silicic acid with primary particle sizes of < 500 nm. The particles that are distributed in a colloidal manner are rendered water-repellent and/or oil-repellent on the surfaces thereof.

(57) Zusammensassung: Die Erfindung betrifft ein wäßriges Beschichtungsmaterial mit schmutz - und wasserabweisender Wirkung, das synthetische Schichtsilikate und/oder kolloidale Kieselsäure mit Primärpartikelgrößen jeweils < 500 nm enthält, bei dem die kolloidal verteilten Partikel an ihren Oberslächen hydrophobiert und/oder oleophobiert sind.

5

10

15

# Wäßriges Beschichtungsmaterial mit schmutz- und wasserabweisender Wirkung, Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft ein wäßriges Beschichtungsmaterial nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung.
Dabei eignet sich die erfindungsgemäße Lösung insbesondere als äußere Schutzschicht auf verschiedensten
Oberflächen und Untergründen wegen der verbesserten
schmutz- und insbesondere der zusätzlich vorhandenen
wasserabweisenden Wirkung.

Sie kann ohne weiteres auf unterschiedlichen Baustoffoberflächen, wie z.B. Kunststoffen, Natursteinen, Metallen, Naturstoffen, Farbschichten, Lackschichten, mineralisch gebundenen Baustoffen, aber auch auf Holz aufgebracht werden und dort die gewünschten Wirkungen erreicht werden.

35

WO 01/48098

5

10

15

20

25

30

35

Bekanntermaßen tritt bei den verschiedensten Baustoffoberflächen infolge der Einwirkung von Wärme und/oder Feuchtigkeit eine Oberflächenerweichung auf, die üblicherweise als thermoplastische bzw. hydroplastische Eigenschaft bezeichnet wird. An einer entsprechend erweichten Oberfläche können anhaftende Schmutzpartikel besonders stark eingebunden und teilweise nach Trocknung und Sonneneinstrahlung einbrennen. Demzufolge ist eine Entfernung dieser Partikel mit mechanischer Krafteinwirkung, durch Beregnung oder durch den Einfluß der Winderosion nahezu unmöglich.

Eine weitere wesentliche Aufgabe von Baustoffoberflächen, ist die Verhinderung des Eintritts von Wasser, wobei diese Aufgabe mit herkömmlichen Schutzschichten auf organischer bzw. auch anorganischer Basis zumindest befriedigend gelöst ist. Diese herkömmlichen Beschichtungsmittel weisen aber in der Regel nur bedingt auch schmutzabweisende Wirkung auf.

Nach dem Stand der Technik sind daher verschiedene Wege beschritten worden, um auch verschmutzungsarme Oberflächen zur Verfügung zu stellen. Dabei handelt es sich um die Verwendung von spezialstrukturierten, hochgeordneten und hydrophobierten Oberflächen und zum anderen um nanoskalige hydrophile Oberflächen, mit denen auch eine Verringerung der Verschmutzung erreicht werden sollte.

So ist in WO 96/04123 beschrieben, Oberflächen als regelmäßige Anordnung von Höhen und Tiefen im Abstand von mehreren Mikrometern sowie mit relativen Höhen im Maßstab mehrerer Mikrometer auszubilden, um den sogenannten Lotoseffekt nachzuahmen. Hierzu ist eine sehr hohe und strenge definierte Ordnung der Oberflächen-

5

10

15

20

25

30

35

morphologie und Oberflächentopologie erforderlich, um den gewünschten Effekt, also ein erhöhtes Maß an Schmutzabweisung zu erreichen. Diese, wie in WO 96/04123 beschriebenen Strukturen, müssen demzufolge eine regelmäßige Oberflächenmorphologie im Mikrometerbereich aufweisen und sind demzufolge nur bedingt, und wenn dann aufwendig herstellbar.

Ein anderer Weg ist in DE 197 26 814 Al beschrieben worden, um eine schmutzabweisende Beschichtung zu erhalten. Dabei sollen in einer solchen Beschichtung silikatische Partikel im Nanometerbereich enthalten sein. Mit der dort beschriebenen Lösung wird zwar eine relativ befriedigende schmutzabweisende Wirkung erreicht, der Schutz vor Eindringen von Wasser über eine solche Beschichtung ist aber nicht gegeben. Wird eine solche Beschichtung dann wieder mit einer Hydrophobierung oder Imprägnierung versehen, geht die schmutzabweisende Wirkung verloren, so daß beide gleichzeitig anzustrebende Wirkungen nicht erreicht werden können.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Beschichtungsmaterial zur Verfügung zu stellen, das auf nahezu beliebigen Oberflächen, unabhängig von der Struktur der Oberfläche, aufgebracht werden kann und dort sowohl eine schmutz-, wie auch eine wasserabweisende Wirkung entfaltet.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem Beschichtungsmaterial gemäß Anspruch 1, das mit einem Verfahren gemäß Anspruch 6 hergestellt werden kann, gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungsformen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich mit den in den untergeordneten Ansprüchen enthaltenen Merkmalen.

5

10

15

20

25

30

35

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial verbindet die vorteilhafte, schmutzabweisende Wirkung von enthaltenen nanoskaligen Silikaten durch die erfindungsgemäße Hydrophobierung und/oder Oleophobierung der Oberfläche, beispielsweise durch Oberflächensilikonisierung der kolloidal verteilten Partikel, so daß zusätzlich auch wasserabweisende Wirkung er reicht werden kann. Die entsprechend behandelten sehr kleinen Partikel, die kleiner als 500 nm, vorteilhaft < 200 nm und ganz besonders vorteilhaft im Bereich zwischen 5 bis 50 nm liegen. Dabei soll unter dem Begriff Primärpartikelgröße, die Größe der Partikel verstanden werden, wie sie vor der erfindungsgemäß durchzuführenden Oberflächenbehandlung war.

Die Beschichtung kann vorteilhaft transparent sein, aber auch eingefärbt werden.

Nach Auftrag und Trocknung des Beschichtungsmaterials bildet sich infolge der nanoskaligen Struktur der kolloidalen Partikel eine entsprechende Oberflächenmorphologie aus, die zu der gewünschten schmutzabweisenden Wirkung führt, ohne daß besondere Anforderungen an die Oberflächenstruktur bezüglich Morphologie und Topologie gestellt werden müssen, wie dies bei der in WO 96/04123 beschriebenen Lösung der Fall ist.

Das erfindungsgemäße wäßrige Beschichtungsmaterial ist normalerweise transparent bis leicht opak, kann aber auch durch Zugabe von Farbstoffen bzw. Pigmenten entsprechend eingefärbt werden.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial kann außerdem organische Bindemittel, wie z.B. Polyacrylat, Styrolacrylate, Acrylatmischpolymere, Vinylacetat, Polyurethandispersion enthalten. Außerdem können an-

5

dere Füll- oder Funktionsstoffe, wie Fungizide, Flammschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente und/oder Füllstoffe, Dispergier- und Netzmittel, Entschäumer, Verdichter, Lösemittel und Emulgatoren enthalten sein.

5

10

15

20

25

30

35

Ein erfindungsgemäßes wäßriges Beschichtungsmaterial kann so hergestellt werden, daß synthetisches Schichtsilikat, kolloidale Kieselsäure bzw. Mischungen dieser beiden Silikate durch Rühren in Wasser dispergiert werden. Das so erhaltene Hydrogel kann dann zur Oberflächenbehandlung der Partikel mit Silanen, Polysiloxanen, Silikonharzemulsionen, geeigneten perfluorierten Verbindungen, wie z.B. Fluorkohlenstoffsilan, derivatisierten Fluorkohlenstoffverbindungen mit Phosphat-, Sulfat- oder quartären Ammoniumverbindungen, reagieren und eine Oberflächensilikonisierung erreicht werden. Dabei können Reaktionen mit den einzelnen genannten Komponenten allein, aber auch Mischungen davon, die auch als Emulsionen zugesetzt werden können, ablaufen.

Bei der Reaktion kann ein alkalischer Katalysator verwendet werden, wobei es sich bei den Katalysatoren um wasserlösliche Silikonate, Alkalisilikate oder Alkalioxide sowie Mischungen davon handeln kann. Besonders geeignet als Katalysator ist Methylsilikonat.

Bei der Reaktion für die Oberflächenbehandlung der Silikatpartikel sollte ein Masseverhältnis von Schichtsilikat und/oder kolloidaler Kieselsäure zu verwendeter Silikonharzemulsion von 1:20 bis 1:1 eingehalten werden. Bevorzugt liegt das Verhältnis im Bereich von 1:5 bis 1:1.

Der Masseanteil des eingesetzten alkalischen Katalysators sollte in Bezug zum Masseanteil der eingesetzten Silikonharzemulsion im Bereich von 1:10 bis 1:2 gehalten werden.

5

Bei einer möglichen Zugabe von organischem Bindemittel sollte dessen Masseanteil < als der Masseanteil der verwendeten Silikonharzemulsion, zumindest jedoch nicht größer als dieser sein.

10

15

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial kann mit den verschiedensten Verfahren, auf verschiedenen Untergründen aufgebracht werden, so ist neben dem manuellen Pinselauftrag auch ein Aufsprühen, Aufrakeln oder Aufspachteln ohne weiteres denkbar, wobei es ohne weiteres auf unbehandelte, wie auch auf Oberflächen, die bereits mit Schutzschichten z.B. einer Grundierung versehen sind, aufgebracht werden kann.

20

So kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial auf unbehandeltes Holz, Naturstein, mineralisch gebundene Baustoffe, wie Beton oder Außen- und Innenputz, Dachpfannen, die verschiedenen Kunststoffoberflächen sowie direkt auf Metall aufgebracht werden und nach dem Trocknen die beiden besonders gewünschten Wirkungen erreichen.

25

Die Reaktion, bei der die Oberflächenbehandlung der silikatischen Partikel erfolgt, sollte bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise im Temperaturbereich zwischen 30 °C bis 50 °C, bevorzugt bei 40 °C über einen Zeitraum von mehreren Tagen erfolgen.

30

Auf mit einem erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterial versehenen Oberflächen konnte die Trockendeposition von Flugaschestaub im Vergleich zu entsprechend nicht

5

10

15

20

behandelten Oberflächenbereichen deutlich reduziert werden. Dieser Sachverhalt ist insbesondere bei der Verwendung für den Außenschutz von Gebäuden von Bedeutung, da die geographische Lage, die Ausrichtung eines Gebäudes und die Klimabedingungen nicht immer gewährleisten, daß sämtliche Flächenbereiche, und hier insbesondere Teile von Fassaden, beregnet werden, so daß die Staubablagerungen unter Dachüberständen, auf Fenstergesimsen und anderen regenabgewandten Seiten von Gebäuden durch Regenwasser zumindest teilweise nicht abgewaschen werden.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial wirkt sich aber auch vorteilhaft bei der sogenannten Naßdeposition (d.h. Staubablagerungen auf betauten oder noch feuchten Untergründen) günstig aus, da hier insbesondere sich die vorteilhafte gemeinsame wasser- und schmutzabweisende Wirkung auswirkt.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

Zu 86,9 9 Wasser werden 4,1 g synthetisches Schichtsilikat, das unter dem Handelsnamen "Laponite RD" von
der Firma Laporte kommerziell erhältlich ist, unter
Rühren zugegeben und anschließend über einen Zeitraum
von 10 min dispergiert. Im Anschluß daran werden
7,2 g Siliconharzemulsion, das unter dem Handelsnamen
"BS 45" und von der Firma wacker erhältlich ist und
unmittelbar anschließend 1,4 g von Kaliummethylsiliconat, das unter der Bezeichnung "BS 15" von der Firma Wacker kommerziell erhältlich ist, zugegeben. Im
Anschluß daran wird das Gemisch unter hoher Scherung
weiter dispergiert. Der so erhaltene Ansatz wird dann

über mehrere Tage gelagert, bis eine konstante Viskosität eingestellt ist. Das so erhaltene Beispiel ist leicht weißlich und cremig und kann auf die verschiedensten Oberflächen aufgebracht und nach Trocknung die gewünschten Wirkungen entfalten.

5

10

15

20

25

30

35

Auf einer herkömmlichen Faserzementplatte wurde eine Untergrundvorbehandlung vorgenommen, wobei einmalig eine Dispersionsgrundierung, die durch zweimaligen Auftrag einer rißüberbrückenden Beschichtung überdeckt worden ist, aufgebracht werden. Nach einer Trocknungsphase über 24 h wurde die eine Hälfte der so vorbereiteten Faserzementplatte mit einem Beschichtungsmaterial gemäß Beispiel 1 bestrichen, wobei die Auftragsmenge bei ca. 60 g/m² lag. Die andere Hälfte der Faserzementplatte blieb ansonsten unbehandelt.

Nach einer weiteren Trockenphase von 24 h wurde die gesamte Oberfläche der Faserzementplatte, also die ansonsten unbehandelte und die erfindungsgemäß behandelte Oberfläche, mit mittels einem 100 µm-Sieb abgesiebter Flugasche verschmutzt. Der infolge der Gravitationskraft auf die horizontal ausgerichtete Faserzementplatte fallende Flugaschestaub, deckt diese dann entsprechend ab. Nach einer vorgegebenen Einwirkzeit von einigen Minuten, wurde die Faserzementplatte dann aufgestellt, so daß nicht anhaftende Partikel abfallen konnten. Durch leichtes Aufstoßen der Faserzementplatte auf dem Boden, konnten weitere Flugaschestaubpartikel abfallen, wobei auf diese Art und Weise die Winderosion von auf Oberflächen deponiertem Schmutz simuliert werden kann. Es konnte festgestellt werden, daß die Trockendeposition auf dem erfindungsgemäß beschichteten Flächenteil der Fa-

5

10

15

20

25

30

35

9

serzementplatte deutlich geringer als auf dem unbehandelten Oberflächenteil war.

Unter Verwendung einer herkömmlichen Pflanzenspritze, mit der entionisiertes Wasser auf die Oberfläche der Faserzementplatte gerichtet worden ist, wurde die Wirkung auch bei Beregnung von Oberflächen simuliert. Auf diese Art und Weise konnten auch die letzten Schmutzreste von auf der mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterial versehenen Flächenteil der Faserzementplatte entfernt werden, wohingegen der übrige Flächenteil deutliche Schmutzspuren aufwies.

Auf die noch feuchte Oberfläche der Faserzementplatte wurde erneut eine Flugaschedeposition, wie bereits beschrieben, vorgenommen, um eine Naßdeposition zu simulieren. Im Nachgang dazu wurde ebenfalls, wie bereits erwähnt, mit entmineralisiertem Wasser die gesamte Oberfläche der Faserzementplatte abgewaschen. Bei der nachfolgenden Prüfung bestätigten sich die zuvor ermittelten Ergebnisse, wobei festzustellen war, daß auf dem nahezu unbehandelten Oberflächenanteil der Faserzementplatte der Verschmutzungsgrad nach mehreren solcher durchgeführter Zyklen noch erheblich angestiegen ist, als dies bei dem Flächenanteil, der erfindungsgemäß beschichtet worden ist, der Fall war.

Mittels Pinselapplikation wurde ein Beschichtungsmaterial gemäß Beispiel 1 auf die Oberfläche einer Gelbsandsteinplatte aufgetragen, wobei der Auftrag mit ca. 75 g/m² erfolgte. Das Beschichtungsmaterial trocknet nicht sichtbar auf und zeigt auch nach mehreren Tagen eine geringe Benetzung durch Wassertropfen. Als Verschmutzungstest wurde die bereits beschriebene Trockendeposition mit Flugaschestaub und

5

10

15

20

nachträglicher Abregnung durchgeführt, wobei auf dem unbehandelten Oberflächenteil der Gelbsandsteinplatte deutlich stärkere Verdunklung durch Schmutz auftrat, als auf den Flächenbereichen, die mit dem Beschichtungsmaterial beschichtet worden sind.

Eine ast- und harzfreie Kiefernholzplatte wurde hälftig mit einem Beschichtungsmaterial gemäß Beispiel 1, dem auf 100 g eine Farbpaste mit einer Masse von 0,1 g Fakunülgrün, als Farbpaste, die von der Firma BASF erhältlich ist, zugegeben und dispergiert. Das entsprechend getönte Beschichtungsmaterial konnte nunmehr eine schmutz- und wasserabweisende Lasur, die auf eine Hälfte der Kiefernholzplatte aufgetragen und getrocknet werden. Der Auftrag erfolgte dabei mit einer Menge von 80  $g/m^2$ .

Diese Holzplatte wurde nach mehrtägiger Laborlagerung, den bereits beschriebenen Trocken- und Naßdepositionstests unterzogen, wobei sich, wie auch bei den anderen Versuchen, die gleichen Ergebnisse einstellten und sich sowohl die wasser-, wie auch die verbesserte schmutzabweisende Wirkung bestätigten.

20

25

30

#### Patentansprüche

- 1. Wäßriges Beschichtungsmaterial mit schmutz- und wasserabweisender Wirkung, in dem synthetische Schichtsilikate und/oder kolloidale Kieselsäure, mit Primärpartikelgrößen, jeweils < als 500 nm enthalten sind, dad urch gekennzeichnet, daß die kolloidal verteilten Partikel an ihren Oberflächen hydrophobiert und/oder oleophobiert sind.
- 2. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Primärpartikelgröße jeweils < als 200 nm ist.
  - 3. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Primärpartikelgröße im Bereich zwischen 5 bis 50 nm liegt.
  - 4. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein organisches Bindemittel enthalten ist.
  - 5. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Fungizide, Flammschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente und/oder Füllstoffe, Dispergier- und Netzmittel, Entschäumer, Verdicker, Lösemittel und Emulgatoren enthalten sind.
- 6. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Beschichtungsmaterials, mit schmutz- und wasserabweisender Wirkung, in dem synthetische
  Schichtsilikate und/oder kolloidale Kieselsäure,

12

mit einer Primärpartikelgröße, jeweils kleiner als 500 nm. enthalten sind, bei dem eine Oberflächenbehandlung der Partikel eines gebildeten Hydrogeles durch Reaktion mit Silanen, Polysiloxanen, Silikonharzemulsionen oder Fluorkohlenstoffsilanen, derivatisierten Fluorkohlenstoffverbindungen mit Phosphat-, Sulfat- oder quartären Ammoniumverbindungen oder Mischungen davon, durchgeführt wird.

10

5

7. Verfahren nach Anspruch 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß für die Reaktion zur Oberflächenbehandlung
ein alkalischer Katalysator verwendet wird.

15

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator wasserlösliche Silikonate, Alkalisilikate oder Alkalioxide verwendet
werden.

20

 Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Methylsilikonat verwendet wird.

25

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Masseverhältnis von synthetischem Schichtsilikat und/oder kolloidaler Kieselsäure zu Silikonharzemulsion von 1:20 bis 1:1 eingehalten wird.

30

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Masseverhältnis von alkalischem Katalysator zu Silikonharzemulsion von 1:10 bis 1:2 eingehalten wird.

5

10

15

- 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbehandlung bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise im Temperaturbereich von 30 bis 50 °C, über mehrere Tage durchgeführt wird.
- 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Masseanteil an organischem Bindemittel eingesetzt wird, mit dem der Masseanteil der Silikonharzemulsion nicht überschritten wird.
- 14. Verwendung eines Beschichtungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 5, als transparente oder eingefärbte schmutz- und wasserabweisende Schutzschicht auf unbeschichteten und/oder grundierten Baustoffoberflächen.
- 15. Verwendung eines Beschichtungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 5, als schmutz- und wasserabweisende Schutzschicht, als Abschlußbeschichtung auf mineralisch, kunstharz-, naturharz-, kunststoffgebundenen Untergründen, Metall, Holz oder Kunststoff.

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International / 'ication No PCT/DE 00/04646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D7/12 C09D C09C1/30 C09D5/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D C09C IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category \* 1,4,14 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN X vol. 1998, no. 11, 30 September 1998 (1998-09-30) & JP 10 168393 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 23 June 1998 (1998-06-23) abstract 1-6 DE 44 02 370 A (DEGUSSA) X 3 August 1995 (1995-08-03) page 4, line 9-13 page 6, line 1,2; table 1 1-5 DE 44 19 234 A (WACKER CHEMIE GMBH) X 7 December 1995 (1995-12-07) page 3, line 39-45 page 7, line 24-34; claims Patent family members are listed in annex. X Further documents are tisted in the continuation of box C. X \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the Special categories of cited documents: A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "E" earlier document but published on or after the international \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention concurrent or particular resevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. \*O\* document reterring to an oral disclosure, use, exhibition or other means \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed \*&\* document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 30/05/2001 15 May 2001 **Authorized officer** Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016

1

Girard, Y

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International / Vication No PCT/DE 0U/04646

ategory "	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	EP 0 224 978 A (SHISEIDO CO LTD) 10 June 1987 (1987-06-10) page 18, paragraph 1 page 19, line 10-15 page 26, line 17-25 page 29, line 14-18	1-5
	US 3 846 356 A (HOU K ET AL) 5 November 1974 (1974-11-05) abstract page 9, paragraph 1	1-5,15
	*	

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inform. I on patent family members

International / lication No PCT/DE UU/04646

Patent document Publication cited in search report date			Patent tamily member(s)		Publication date	
JP 10168393	Α	23-06-1998	NONE			
DE 4402370	Α	03-08-1995	AT	138964 T	15-06-1996	
DL 4402570	•		DE	59400334 D	11-07-1996	
•			EP	0672731 A	20-09-1995	
			JP	2763504 B	11-06-1998	
		:	JP	7232912 A	05-09-1995	
			US	5665156 A	09-09-1997	
			US	5711797 A	27-01-1998	
DE 4419234	Α	07-12-1995	AT	169948 T	15-09-1998	
	• •	•	AU	669647 B	13-06-1996	
			AU	2037595 A	04-01-1996	
•			BR	9502619 A	02-01-1996	
			CA	2149821 A	02-12-1995	
			CN	1121044 A,B	24-04-1996	
			DE	59503235 D	24-09-1998	
			EP	0686676 A	13-12-1995	
			ES	2121261 T	16-11-1998	
			FI	952622 A	02-12-1995	
		•	JP	2918092 B	12-07-1999	
			JP	7330324 A	19-12-1995	
			NO	952158 A	04-12-1995	
			RU	2137712 C	20-09-1999	
			US	5686054 A	11-11-1997	
			US	5851715 A	22-12-1998	
EP 0224978	Α	10-06-1987	CA	1294835 A	28-01-1992	
		•	CA	1261208 A	26-09-1989	
			DE	3650660 D	15-01-1998	
•			DE	3650660 T	07-05-1998	
			DE	3683605 A	05-03-1992	
			DE	3684836 A	21-05-1992	
			EP	0212870 A	04-03-1987	
			EP	0417866 A	20-03-199	
			US	4882225 A	21-11-1989	
			US	4801445 A	31-01-1989	
			US	4818614 A	04-04-1989	
			JP	1054380 B	17-11-1989	
			JP	1635593 C	20-01-199	
			JP	63113081 A	18-05-198	
			JP	1054381 B	17-11-1989	
			JP	1974244 C	27-09-199	
			JP	63113082 A	18-05-198	
US 3846356	A	05-11-1974	NON	F		

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale tenzelche

PCT/DE 00/04646 a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C09D7/12 C09D5/02 C09C1/30 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C09D C09C IPK 7 Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlächungen, soweil diese unter die recherchierten Gebiele fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, PAJ, EPO-Internal C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile 1,4,14 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN X vol. 1998, no. 11, 30. September 1998 (1998-09-30) & JP 10 168393 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 23. Juni 1998 (1998-06-23) Zusammenfassung 1-6 DE 44 02 370 A (DEGUSSA) X 3. August 1995 (1995-08-03) Seite 4, Zeile 9-13 Seite 6, Zeile 1,2; Tabelle 1 1-5 DE 44 19 234 A (WACKER CHEMIE GMBH) X 7. Dezember 1995 (1995-12-07) Seite 3, Zeile 39-45 Seite 7, Zeile 24-34; Ansprüche Siehe Anhang Patentfamilie Wettere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu [ X ] \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist Besondere Kategorien von angegebenen Veröftentlichungen "A" Veröftentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' ålteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröttentlicht worden ist \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelührt) Veröftentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröftentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröftentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedaturn, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 30/05/2001 15. Mai 2001 Bevolimächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2

1

NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.

Fax: (+31-70) 340-3016

Girard, Y

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationals stenzelchen
PCT/DE 00/04646

	MATERIA ACEN		0, 04040
	rng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	nenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Kategone*	Bezeichnung der Veromenischung, sower entroenkul unter Angabe der in betracht könt.		
X	EP 0 224 978 A (SHISEIDO CO LTD) 10. Juni 1987 (1987-06-10) Seite 18, Absatz 1 Seite 19, Zeile 10-15 Seite 26, Zeile 17-25 Seite 29, Zeile 14-18		1-5
X	US 3 846 356 A (HOU K ET AL) 5. November 1974 (1974-11-05) Zusammenfassung Seite 9, Absatz 1		1-5,15

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die 2. "elben Patenttamilie gehören

Internationales Inzerchen
PCT/DE 00/04646

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument  JP 10168393 A		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamille KEINE		Datum der Veröffentlichung
		23-06-1998			
DE 440237	70 A	03-08-1995	AT	138964 T	15-06-1996
DE 440257	•		DE	59400334 D	11-07-1996
			EP	0672731 A	20-09-1995
			JP	2763504 B	11-06-1998
			JP	7232912 A	05-09-1995
			US	5665156 A	09-09-1997
			US	5711797 A	27-01-1998
DE 441923	34 A	07-12-1995	AT	169948 T	15-09-1998
ים אין			AU	669647 B	13-06-1996
			AU	2037595 A	04-01-1996
			BR	9502619 A	02-01-1996
			CA	2149821 A	02-12-1995
			CN.	1121044 A,B	24-04-1996 24-09-1998
			DE	59503235 D	13-12-1995
			EP	0686676 A 2121261 T	16-11-1998
			ES	952622 A	02-12-1995
			FI JP	2918092 B	12-07-1999
			JP	7330324 A	19-12-1995
	•		NO	952158 A	04-12-1995
			RU	2137712 C	20-09-1999
			US	5686054 A	11-11-1997
			ÜS	5851715 A	22-12-1998
FP 02249	78 A	10-06-1987	CA	1294835 A	28-01-1992
EF 02249	70 A	10 00 150.	CA	1261208 A	26-09-1989
			DE	3650660 D	15-01-1998
			DE	3650660 T	07-05-1998
			DE	3683605 A	05-03-1992
			DE	3684836 A	21-05-1992
			EP	0212870 A	04-03-1987
			EP	0417866 A	20-03-1991
			US	4882225 A	21-11-1989
			US	4801445 A	31-01-1989
			US	4818614 A	04-04-1989 17-11-1989
			JP	1054380 B	20-01-1992
			JP	1635593 C	18-05-1988
			JP	63113081 A 1054381 B	17-11-1989
			JP		27-09-1995
			JP	1974244 C 63113082 A	18-05-1988
			· JP	03112005 W	
US 38463	56 A	05-11-1974	KEINE		

## BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



# 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 5. Juli 2001 (05.07.2001)

#### (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/48098 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: 5/02, C09C 1/30

C09D 7/12,

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR; Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/04646

(81) Bestimmungsstaaten (national): CZ, PL.

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. Dezember 2000 (22.12.2000)

Deutsch

(25) Einreichungssprache:

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 63 187.5

27. Dezember 1999 (27.12.1999)

DEUTSCHE AMPHIBOLIN-WERKE (71) Anmelder: VON ROBERT MURJAHN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Rossdörfer Strasse 50, 64372 Ober-Ramstadt (DE).

(72) Erfinder: RADEMACHER, Ingo; Südwestring 37, 64807 Dieburg (DE). BISTER, Erhard; Danziger Strasse 4, 64846 Gross-Zimmern (DE). BEFURT, Uwe; Im Gründchen 6A, 64372 Ober-Ramstadt (DE). KABEL, Roger; Traubenweg 15, 63342 Seeheim-Jugenheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT.

BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten 20. September 2001

(15) Informationen zur Berichtigung: siehe PCT Gazette Nr. 38/2001 vom 20. September 2001, Section II

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS COATING MATERIAL HAVING AN ANTISOILING AND WATER-REPELLING EFFECT, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND ITS USE

WÄSSRIGES BESCHICHTUNGSMATERIAL MIT SCHMUTZ- UND WASSERABWEISENDER (54) Bezeichnung: WIRKUNG, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous coating material which has an antisoiling and water-repelling effect and which contains synthetic sheet silicates and/or colloidal silicic acid with primary particle sizes of < 500 nm. The particles that are distributed in a colloidal manner are rendered water-repellent and/or oil-repellent on the surfaces thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein wäßriges Beschichtungsmaterial mit schmutz - und wasserabweisender Wirkung, das synthetische Schichtsilikate und/oder kolloidale Kieselsäure mit Primärpartikelgrößen jeweils < 500 nm enthält, bei dem die kolloidal verteilten Partikel an ihren Oberflächen hydrophobiert und/oder oleophobiert sind.

